

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009428720 **Image available**

WPI Acc No: 1993-122236/ 199315

XRAM Acc No: C93-054742

XRPX Acc No: N93-093018

Electrophotographic photoreceptor with superior sensitivity and durability etc. - has photosensitive layer contg. coupler residue-contg. disazo cpd.

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 5061224 | A | 19930312 | JP 91219950 | A | 19910830 | 199315 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 91219950 A 19910830

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 5061224 | A | | 54 | G03G-005/06 | |

Abstract (Basic): JP 5061224 A

Photoreceptor has a photosensitive layer contg. charge-generating and transporting materials on an electroconductive substrate and contains one or more bisazo cpds. of formula $Cp-N=N-A-N=N-Cp$ (I) as charge generating material, where A is (I) to (III), Z and Z' are each S, O or -N(R)- (R = H or (un)substd. alkyl, aralkyl or aryl), Cp = coupler residue.

ADVANTAGE - Superior sensitivity and durability, and superior performance when used in printer or copying machine using light source from visible light to near IR.

In an example, by applying a dope composed of N.N'-bis(p-aminophenyl)-1,4-benzoquinoneimine 5g, butyral resin 5g and cyclohexanone 90ml to aluminium sheet and dryinng, a 0.15 microns thick charge generation layer was formed. To the top of this layer was applied another dope composed of hydrazone cpd. (CT-1) 5g, polycarbonate 5g and dioxane 90ml and dried, so that a 25 microns thick charge transport layer was formed.

Dwg.0/0

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; PHOTORECEIVER; SUPERIOR; SENSITIVE; DURABLE; PHOTSENSITISER; LAYER; CONTAIN; COUPLE; RESIDUE; CONTAIN; COMPOUND

Derwent Class: A89; E21; G08; P84; S06; T04

International Patent Class (Main): G03G-005/06

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05D; E21-C21; G06-F06

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1; T04-G04C

Plasdoc Codes (KS): 0231 2318 2386 2393 2427 2437 2439 2507 2654 2718 2726 2728 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 316 332 398 402 408 409 414 431 443 47& 477 575 596 609 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M4):

01 D011 D012 D013 D014 D019 D022 D023 D024 D029 D040 D049 D111 D310
D611 E160 E199 E310 E350 E399 E400 E499 F011 F012 F013 F014 F015
F016 F019 F111 F211 F220 F421 F512 F599 G010 G011 G012 G013 G015
G019 G020 G021 G023 G029 G035 G040 G051 G100 G111 G112 G113 G221
G299 G561 H102 H103 H121 H122 H141 H142 H143 H181 H201 H211 H212
H341 H342 H343 H401 H402 H441 H442 H541 H542 H543 H602 H603 H608
H609 H641 H642 H643 H685 H689 J011 J012 J111 J112 J211 J212 J311
J312 J331 J332 J341 J342 J371 J372 J521 J522 J523 J561 J562 J581

J582 J592 K0 K431 K499 K5 K534 K599 L143 L199 L930 L941 L943 L951
L999 M1 M113 M116 M119 M121 M122 M123 M124 M125 M129 M136 M139 M143
M145 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280 M281 M282
M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332
M333 M340 M342 M343 M344 M349 M353 M373 M381 M391 M392 M393 M412
M413 M414 M510 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523 M530 M531 M532
M533 M540 M541 M781 M903 M904 Q344 Q346 R043 W003 W030 W113 W122
W124 W125 W131 W335 9315-D9101-U 03531 04576 05818 14050 56853 73191

Ring Index Numbers: 03531; 04576; 05818; 14050; 56853; 73191

Derwent Registry Numbers: 1057-U

Generic Compound Numbers: 9315-D9101-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-61224

(43) 公開日 平成5年(1993)3月12日

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 G 5/06 | 3 5 6 | 8305-2H | | |
| | 3 6 7 | 8305-2H | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全54頁)

(21) 出願番号 特願平3-219950

(22) 出願日 平成3年(1991)8月30日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 三島 雅之

和歌山県和歌山市西浜1450

(72) 発明者 山崎 晴正

和歌山県和歌山市松ヶ丘1丁目7-19

(72) 発明者 富樫 博靖

和歌山県和歌山市西浜1450

(72) 発明者 青木 克敏

和歌山県和歌山市西浜1130

(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

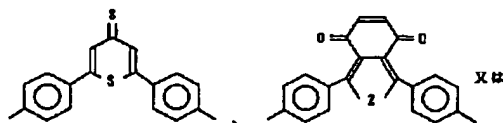
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 電荷発送物質として次の一般式(1)



【式中、Aは



ZとZ'はS、O等。Cpはカップラー残基で表わされるビスアゾ化合物を含有せしめた電子写真感光体。

【効果】 高感度、高耐久性の電子写真感光体である。

1

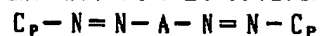
2

【特許請求の範囲】

* おいて、電荷発生物質として次の一般式 (1)

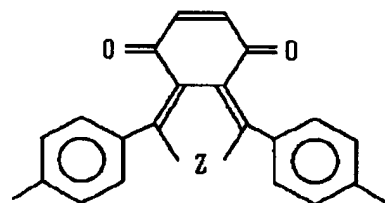
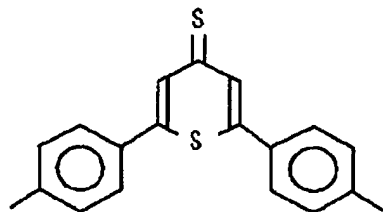
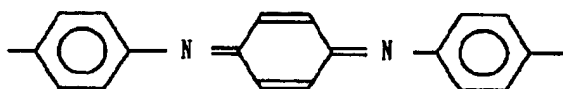
【請求項1】 導電性支持体上に電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体に*

【化1】

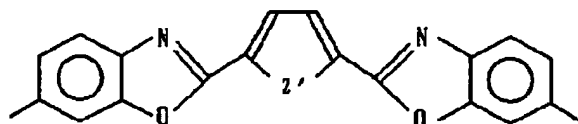


(1)

〔式中、Aは



又は



(ここで、

Z 及び Z' はイオウ原子、酸素原子又は $-N-$ (R は、水素原子

|
R

又は置換基を有していてもよいアルキル、アラルキル若しくは

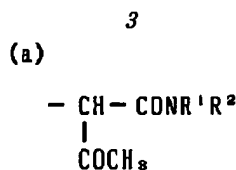
アリール基を示す) を示す) を示し、C_p はカップラー残基を

示す]

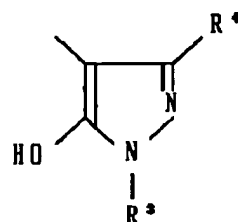
で表わされるビスアゾ化合物の一種又は二種以上を含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 カップラー残基が次の (a) ~ (f)

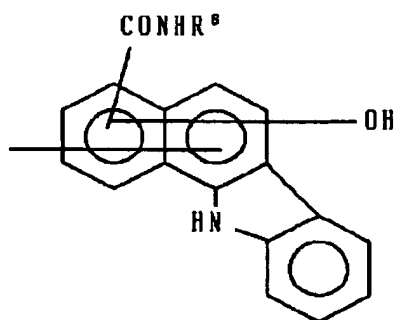
【化2】



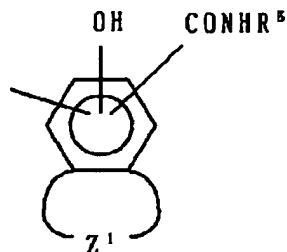
(b)



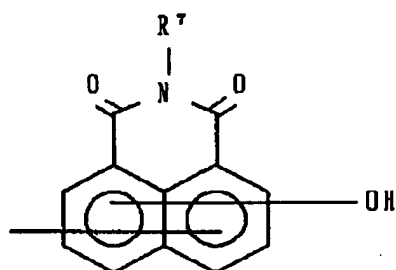
(d)



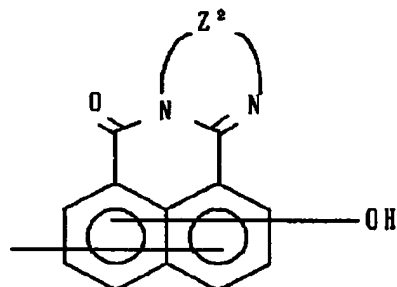
(c)



(e)



(f)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、置換基を有していてもよいアルキル、アリール又はアラキル基を示し、 R^4 は水素原子、カルボキシル基若しくはそのエステル基、又は置換基を有していてもよいアルキル、カルバモイル若しくはアミノ基を示し、 Z^1 及び Z^2 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素の二価の基又は置換基を有していてもよい複素環の二価の基を示す)から選ばれるものである請求項1記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電荷発生物質として特定のビスアゾ化合物を含む高感度、高耐久性の電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた複写機、プリンターの発展は目覚ましく、用途に応じて様々な形態、種類、機能の機種が開発され、それに対応してそれ

らに用いられる感光体も多種多様のものが開発されつつある。従来、電子写真感光体としては、その感度、耐久性の面から無機化合物が主として用いられてきた。例えば、酸化亜鉛、硫化カドミウム、セレン等を挙げることができる。しかしながら、これらは有害物質を使用している場合が多く、その廃棄が問題となり、公害をもたらす原因となる。又、感度が良好なセレンを用いる場合、蒸着法等により導電性基体上に薄膜を形成する必要がある、生産性が劣り、コストアップの原因となる。

【0003】近年、無公害性の無機物感光体としてアモルファスシリコンが注目され、その研究開発が進められている。しかしながら、これらも感度については優れているが、薄膜形成時において、主にプラズマCVD法を用いるため、その生産性は極めて劣っており、感光体コスト、ランニングコストとも大きなものとなっている。

【0004】一方、有機感光体は、焼却が可能であり、無公害の利点を有し、更に多くのものは塗工により薄膜形成が可能で大量生産が容易である。それ故にコストが

大幅に低減でき、又、用途に応じて様々な形状に加工することができるという長所を有している。しかしながら、有機感光体においては、その感度、耐久性に問題が残されており、高感度、高耐久性の有機感光体の出現が強く望まれている。有機感光体の感度向上の手段として様々な方法が提案されているが、現在では電荷発生層と電荷輸送層とに機能が分離した主に二層構造の機能分離型感光体が主流となっている。例えば、露光により電荷発生層で発生した電荷は、電荷輸送層に注入され、電荷輸送層中を通過して表面に輸送され、表面電荷を中和することにより感光体表面に静電潜像が形成される。機能分離型は単層型に比して発生した電荷が捕獲される可能性が小さくなり、各層がそれぞれの機能を阻害されることなく、効率よく電荷が感光体表面に輸送され得る（アメリカ特許第2803541号）。

【0005】電荷発生層に用いられる有機電荷発生物質としては、照射される光のエネルギーを吸収し、効率よく電荷を発生する化合物が選択使用されており、これには例えば、アゾ顔料（特開昭54-14967号公報）、無金属フタロシアニン顔料（特開昭60-19146号公報）、金属フタロシアニン顔料（特開昭57-146255号公報）、スクエアリウム塩（特開昭63-113462号公報）等を挙げることができる。

【0006】電荷輸送層に用いられる電荷輸送物質としては電荷発生層からの電荷の注入効率が大きく、更に電荷輸送層内での電荷の移動度が大である化合物を選定する必要がある。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さい化合物、カチオンラジカルが発生し易い化合物が

選ばれ、例えば、トリアリールアミン誘導体（特開昭58-123542号公報）、ヒドラゾン誘導体（特開昭57-101844号公報）、オキサジアゾール誘導体（特公昭34-5466号公報）、ピラゾリン誘導体（特公昭52-4188号公報）、スチルベン誘導体（特開昭58-198043号公報）、トリフェニルメタン誘導体（特公昭45-555号公報）、1,3-ブタジエン誘導体（特開昭62-287257号公報）等が提案されている。

10 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら有機電荷発生物質と電荷輸送物質を組み合わせた有機感光体は、感度、耐久性の面で、まだまだ無機感光体よりは劣るものであり、感度、耐久性の優れた有機感光体の開発が望まれていた。

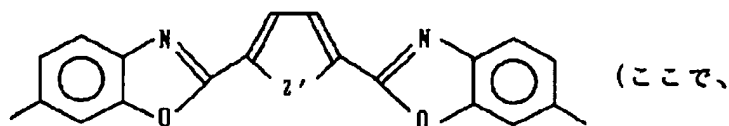
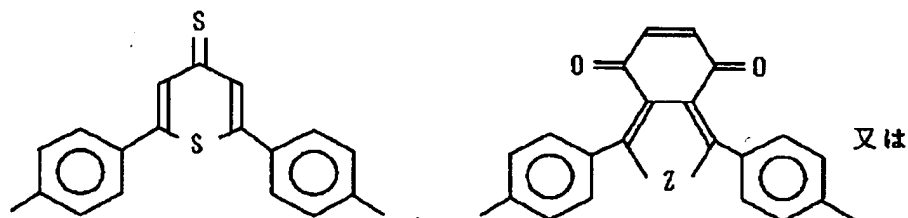
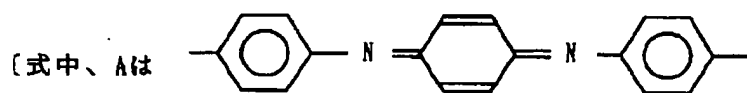
【0008】

20 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記実状に鑑み、鋭意研究を行なった結果、特定のビスアゾ化合物を電荷発生物質として用いた電子写真感光体が感度、耐久性ともに優れていることを見出し本発明を完成した。

【0009】すなわち本発明は、導電性支持体上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において電荷発生物質として次の一般式(1)

【0010】

【化3】



Z及びZ'はイオウ原子、酸素原子又は $-N-\overset{\overset{R}{|}}{\text{R}}$ (Rは、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル、アラルキル若しくはアリール基を示す)を示し、C_pはカップラー残基を示す]

【0011】で表わされるビスアゾ化合物の一種又は二種以上を含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体を提供するものである。本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質としてのビスアゾ化合物(1)は、前記式(1)で表わされるものであるが、ここでZ又はZ'中、Rで示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げ

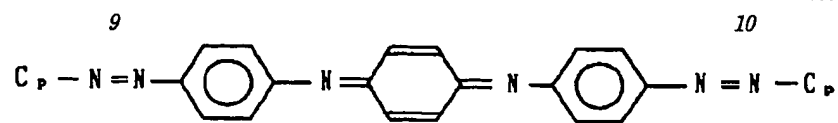
られ、アラルキル基としてはベンジル基等が、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、これらの置換基としては特に制限はなく、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基等が例示される。具体的には次のものが例示される。

【0012】

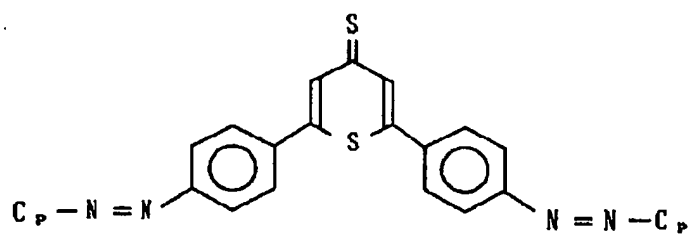
【化4】

(6)

特開平5-61224



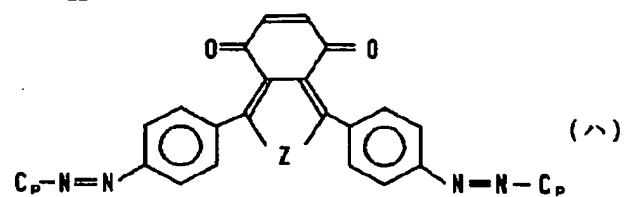
(1)









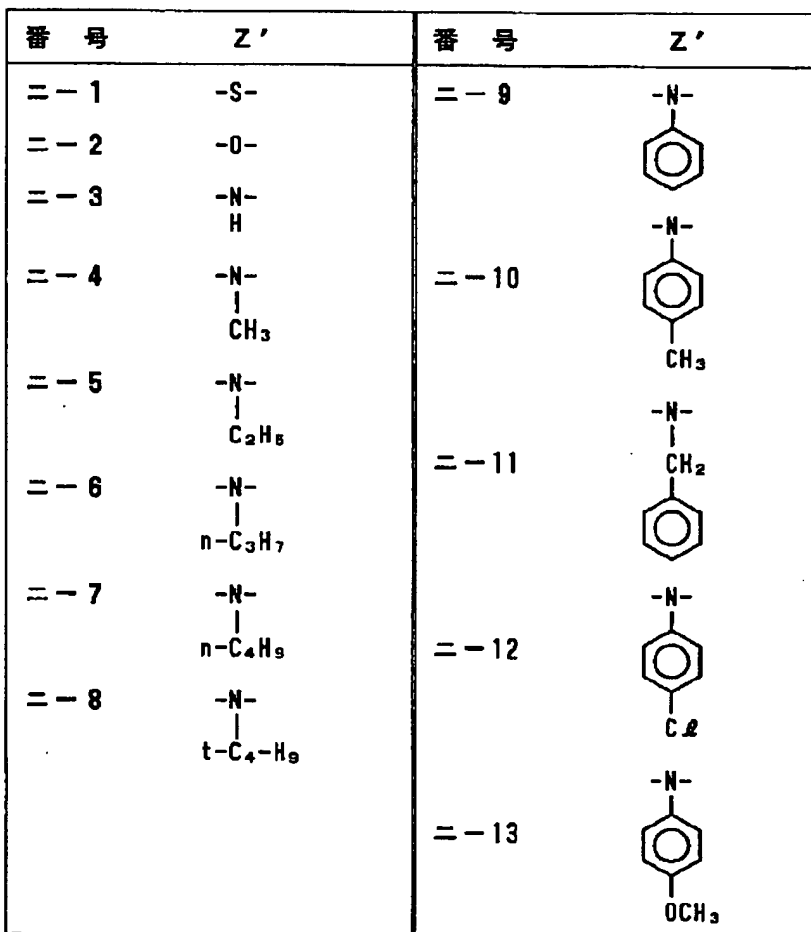
(口)

{0013}

【表1】

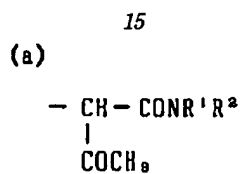


| 番 号 | Z | 番 号 | Z |
|-----|---|------|---|
| ハ-1 | -S- | ハ-9 | -N-  |
| ハ-2 | -O- | | -N-  |
| ハ-3 | -N- H | ハ-10 | -N-  CH ₃ |
| ハ-4 | -N- CH ₃ | | -N- CH ₂ |
| ハ-5 | -N- C ₂ H ₅ | ハ-11 | -N-  |
| ハ-6 | -N- n-C ₃ H ₇ | | -N-  C ₂ H ₅ |
| ハ-7 | -N- n-C ₄ H ₉ | ハ-12 | -N-  OCH ₃ |
| ハ-8 | -N- t-C ₄ H ₉ | ハ-13 | |

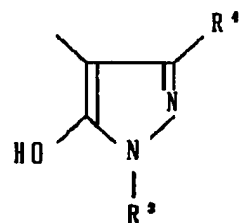


【0016】
【化5】

(9)

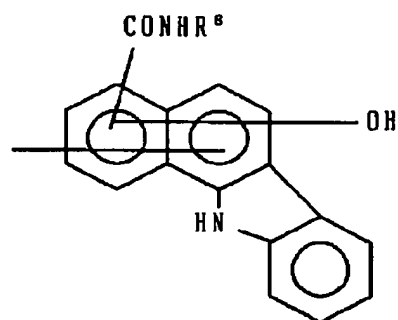
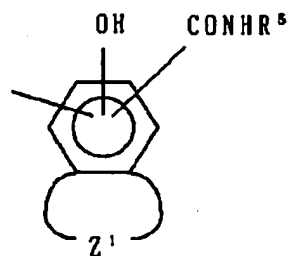


(b)

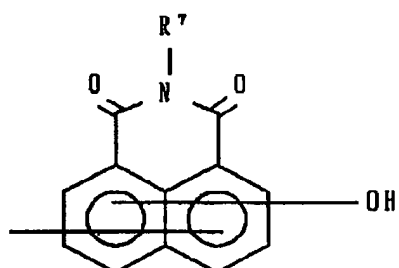


(d)

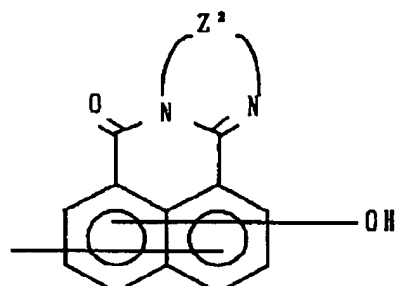
(c)



(e)



(f)



【0017】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、置換基を有していてもよいアルキル、アリール又はアラルキル基を示し、 R^4 は水素原子、カルボキシル基若しくはそのエステル基、又は置換基を有していてもよいアルキル、カルバモイル若しくはアミノ基を示し、 Z^1 及び Z^2 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素の二価の基又は置換基を有していてもよい複素環

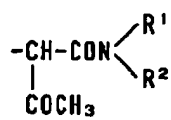
の二価の基を示す)





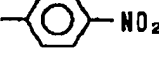
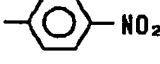
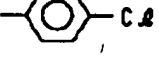
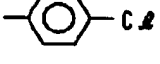




【0018】これらカップラー残基の具体例としては次に示すものが挙げられる。

(a) のカップラー残基

【0019】

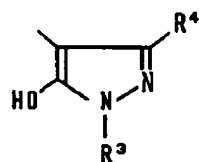
【表3】



| 番号 | R ¹ | R ² |
|------|--|---|
| a-1 | -CH ₃ | -CH ₃ |
| a-2 | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ |
| a-3 |  | -CH ₃ |
| a-4 |  | -C ₂ H ₅ |
| a-5 |  |  |
| a-6 |  |  |
| a-7 |  |  |
| a-8 | -CH ₂ -  | -CH ₃ |
| a-9 | -CH ₂ -  | -C ₂ H ₅ |
| a-10 | -CH ₂ -  |  |

【0020】 (b) のカップラー残基

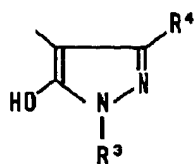
【表4】



| 番号 | R ³ | R ⁴ |
|------|------------------|------------------|
| b-1 | | -CH ₃ |
| b-2 | | -CH ₃ |
| b-3 | | -CH ₃ |
| b-4 | | -CH ₃ |
| b-5 | | -CH ₃ |
| b-6 | | -CH ₃ |
| b-7 | | -CH ₃ |
| b-8 | | -CH ₃ |
| b-9 | | -CH ₃ |
| b-10 | -CH ₃ | -CH ₃ |
| b-11 | | -CH ₃ |

【0021】

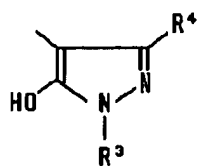
【表5】



| 番号 | R ³ | R ⁴ |
|------|------------------|----------------|
| b-12 | | -H |
| b-13 | | -H |
| b-14 | | -H |
| b-15 | | -H |
| b-16 | | -H |
| b-17 | | -H |
| b-18 | | -H |
| b-19 | | -H |
| b-20 | | -H |
| b-21 | -CH ₃ | -H |
| b-22 | | -H |

[0022]

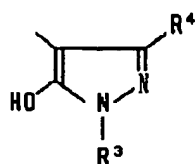
【表6】



| 番号 | R ³ | R ⁴ |
|------|------------------|----------------|
| b-23 | | -COOH |
| b-24 | | -COOH |
| b-25 | | -COOH |
| b-26 | | -COOH |
| b-27 | | -COOH |
| b-28 | | -COOH |
| b-29 | | -COOH |
| b-30 | | -COOH |
| b-31 | -CH ₃ | -COOH |
| b-32 | | -COOH |

【0023】

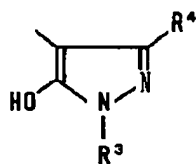
【表7】



| 番号 | R ³ | R ⁴ |
|------|------------------|---------------------|
| b-33 | | -COOCH ₃ |
| b-34 | | -COOCH ₃ |
| b-35 | | -COOCH ₃ |
| b-36 | | -COOCH ₃ |
| b-37 | | -COOCH ₃ |
| b-38 | | -COOCH ₃ |
| b-39 | | -COOCH ₃ |
| b-40 | | -COOCH ₃ |
| b-41 | | -COOCH ₃ |
| b-42 | -CH ₃ | -COOCH ₃ |
| b-43 | | -COOCH ₃ |

[0024]

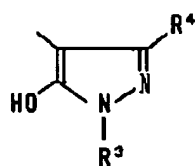
【表8】



| 番号 | R ³ | R ⁴ |
|------|------------------|-------------------------------------|
| b-44 | | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-45 | | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-46 | | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-47 | | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-48 | | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-49 | | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-50 | | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-51 | | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-52 | -CH ₃ | -CON(CH ₃) ₂ |
| b-53 | | -CON(CH ₃) ₂ |

[0025]

【表9】

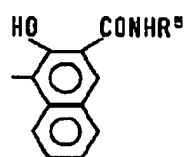


| 番号 | R ³ | R ⁴ |
|------|------------------|----------------|
| b-54 | | |
| b-55 | | |
| b-56 | | |
| b-57 | | |
| b-58 | | |
| b-59 | | |
| b-60 | | |
| b-61 | -CH ₃ | |
| b-62 | | |

【0026】 (c) のカップラー残基

【表10】

31

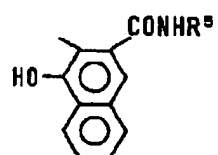


32

| 番 号 | R ⁵ | 番 号 | R ⁶ |
|-----|----------------|------|----------------|
| c-1 | | c-9 | |
| c-2 | | c-10 | |
| c-3 | | c-11 | |
| c-4 | | c-12 | |
| c-5 | | c-13 | |
| c-6 | | c-14 | |
| c-7 | | c-15 | |
| c-8 | | c-16 | |

[0027]

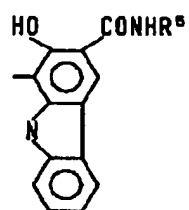
【表11】



| 番 号 | R ⁵ | 番 号 | R ⁵ |
|------|----------------|------|----------------|
| c-17 | | c-25 | |
| c-18 | | c-26 | |
| c-19 | | c-27 | |
| c-20 | | c-28 | |
| c-21 | | c-29 | |
| c-22 | | c-30 | |
| c-23 | | c-31 | |
| c-24 | | c-32 | |

【0028】

【表12】

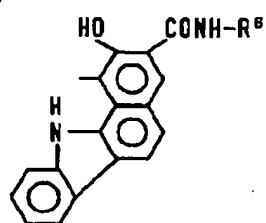


| 番 号 | R ⁵ | 番 号 | R ⁵ |
|------|----------------|------|----------------|
| c-33 | | c-41 | |
| c-34 | | c-42 | |
| c-35 | | c-43 | |
| c-36 | | c-44 | |
| c-37 | | c-45 | |
| c-38 | | c-46 | |
| c-39 | | c-47 | |
| c-40 | | c-48 | |

【0029】 (d) のカップラー残基

【表13】

37



38

| 番 号 | R ⁶ | 番 号 | R ⁶ |
|-----|----------------|------|----------------|
| d-1 | | d-9 | |
| d-2 | | d-10 | |
| d-3 | | d-11 | |
| d-4 | | d-12 | |
| d-5 | | d-13 | |
| d-6 | | d-14 | |
| d-7 | | d-15 | |
| d-8 | | d-16 | |

【0030】

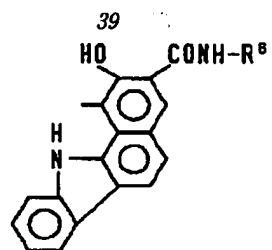
【表14】

40

(21)

特開平 5-61224

40



[0031]

[表15]

| 番 号 | R ⁶ |
|------|----------------|
| d-17 | |
| d-18 | |
| d-19 | |
| d-20 | |
| d-21 | |
| d-22 | |
| d-23 | |
| d-24 | |

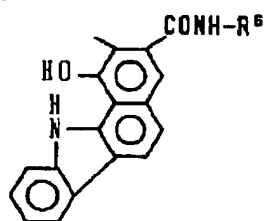
10

20

30

41

42



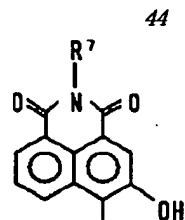
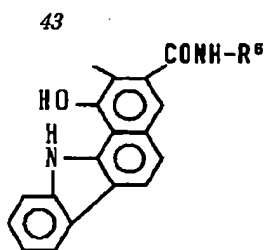
| 番 号 | R ⁶ | 番 号 | R ⁶ |
|------|----------------|------|----------------|
| d-25 | | d-33 | |
| d-26 | | d-34 | |
| d-27 | | d-35 | |
| d-28 | | d-36 | |
| d-29 | | d-37 | |
| d-30 | | d-38 | |
| d-31 | | d-39 | |
| d-32 | | d-40 | |

【0032】
【表16】

40

(23)

特開平5-61224



| 番 号 | R ⁶ |
|------|----------------|
| d-41 | |
| d-42 | |
| d-43 | |
| d-44 | |
| d-45 | |
| d-46 | |
| d-47 | |
| d-48 | |

10

| 番 号 | R ⁷ |
|-----|----------------------------------|
| e-1 | -CH ₃ |
| e-2 | -C ₂ H ₅ |
| e-3 | -n-C ₃ H ₇ |
| e-4 | |
| e-5 | |
| e-6 | |

20

【0034】

30 【表18】

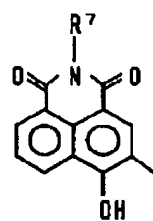
【0033】 (e) のカップラー残基
【表17】

40

(24)


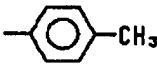

特開平 5-61224

45



46

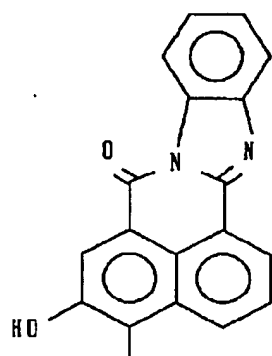
【0035】 (f) のカップラー残基
【化6】

| 番 号 | R ⁷ |
|------|---|
| e-7 | -CH ₃ |
| e-8 | -C ₂ H ₅ |
| e-9 | -n-C ₃ H ₇ |
| e-10 |  |
| e-11 |  |
| e-12 | -CH ₂ -  |

10

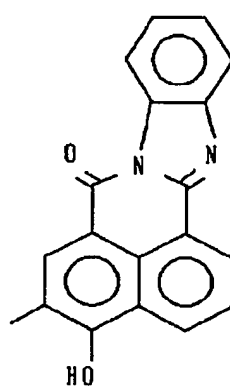
20

47

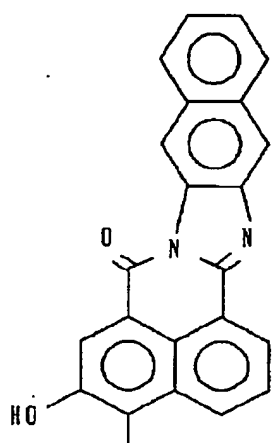


(f-1)

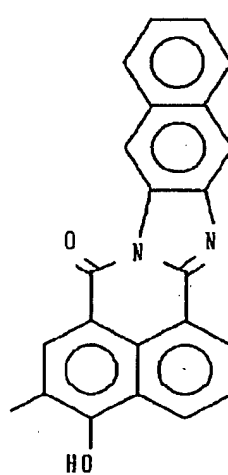
48



(f-3)



(f-2)



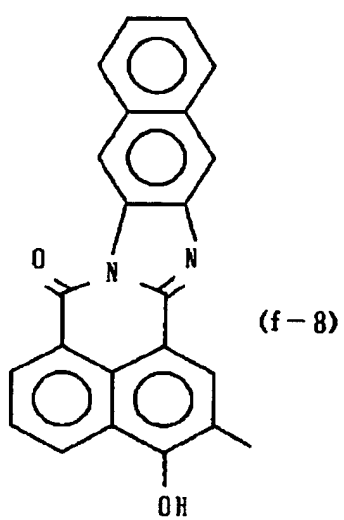
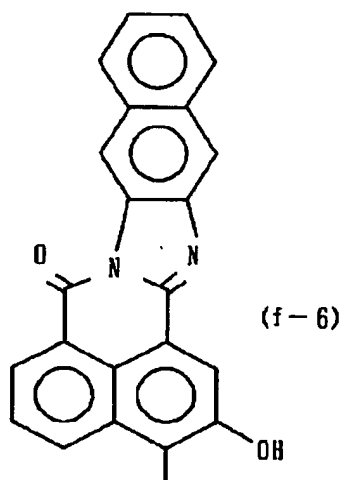
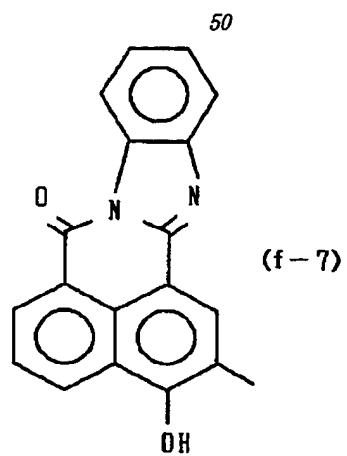
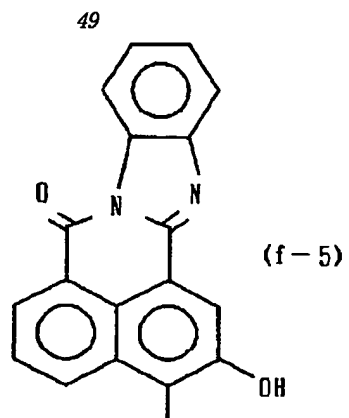
(f-4)

【0036】

【化7】

(26)

特開平5-61224

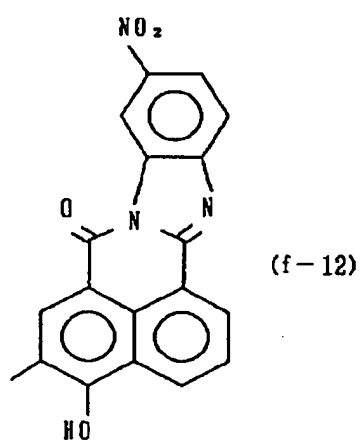
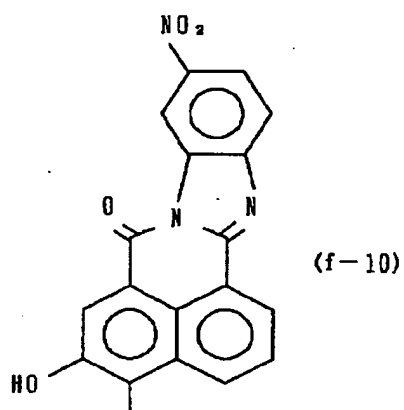
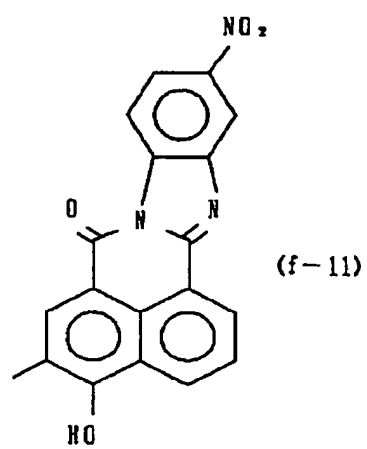
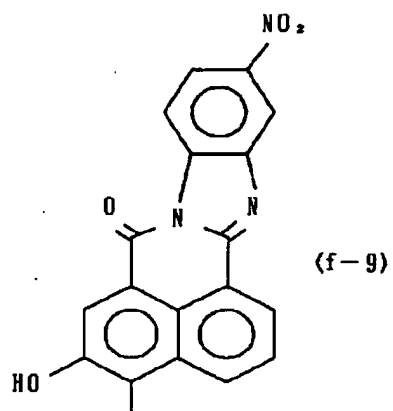


【0037】

【化8】

51

52

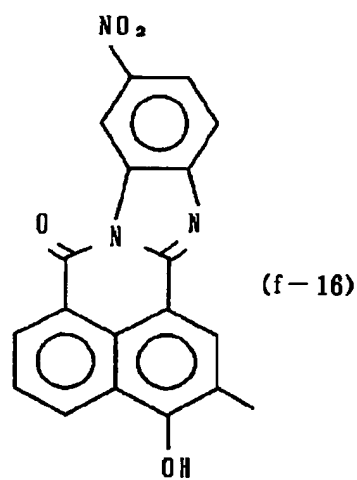
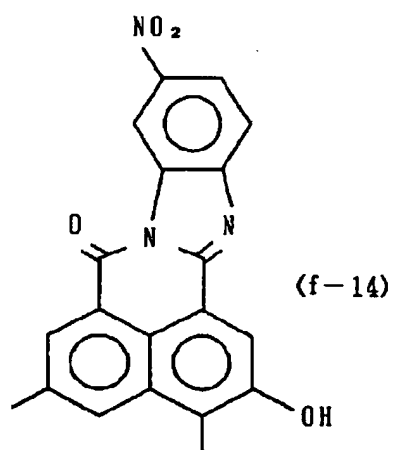
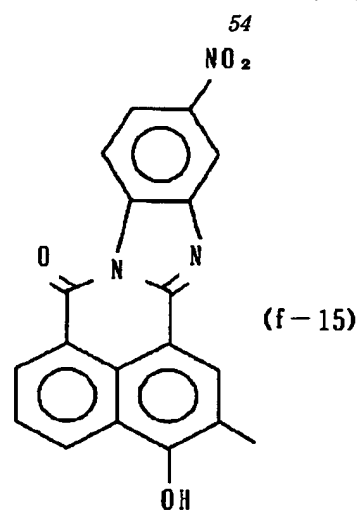
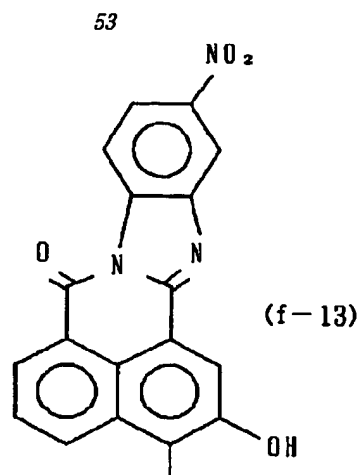


【0038】

【化9】

(28)

特開平 5 - 6 1 2 2 4



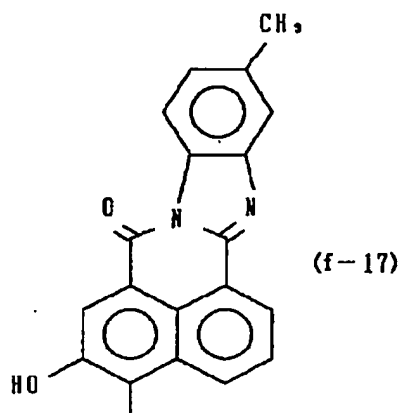
[0039]

[化10]

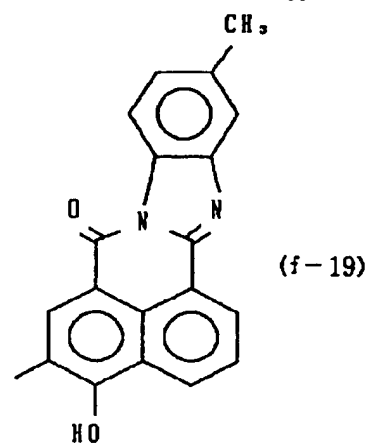
(29)

特開平 5 - 6 1 2 2 4

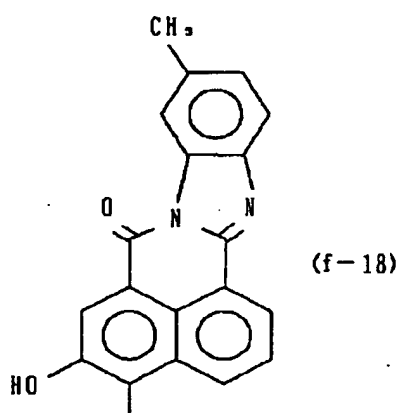
55



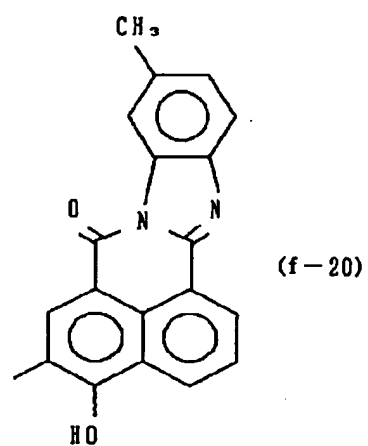
56



CH₃



CH₃

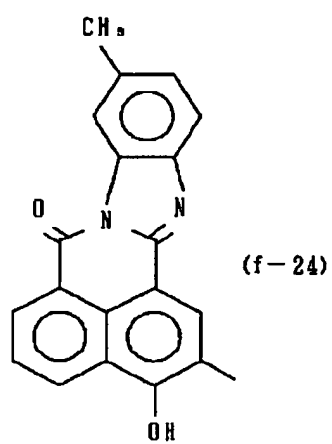
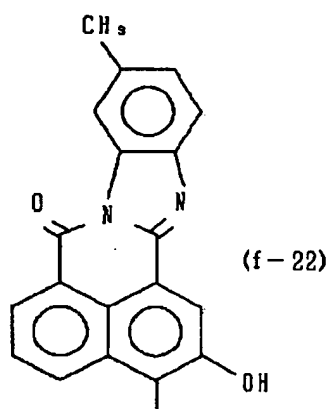
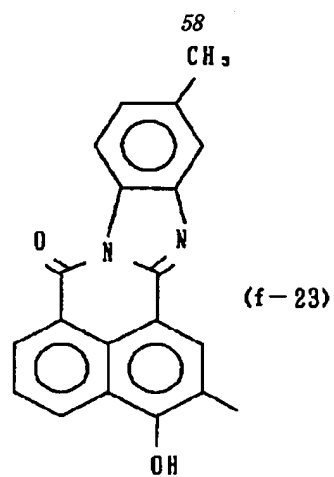
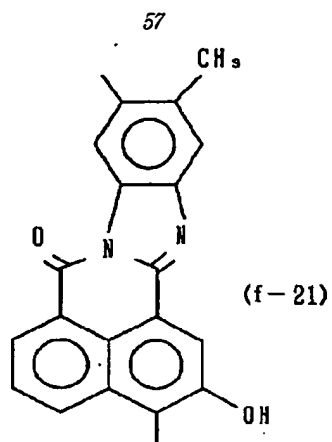


[0040]

[化11]

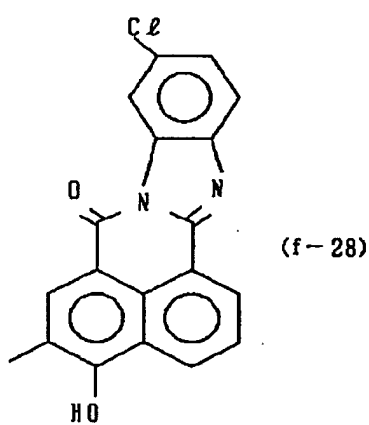
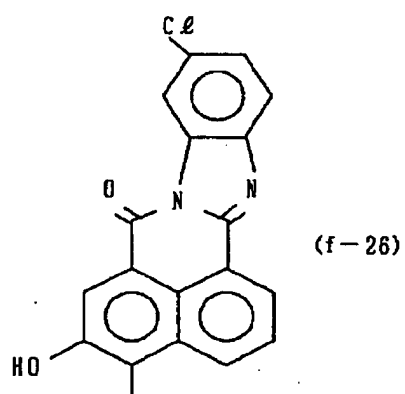
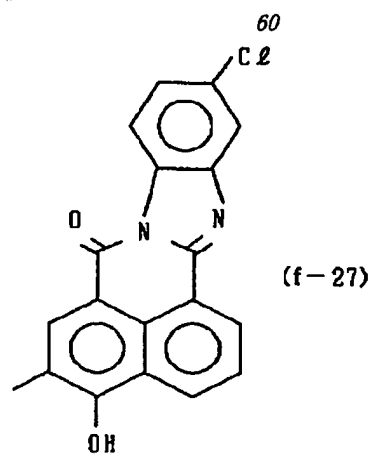
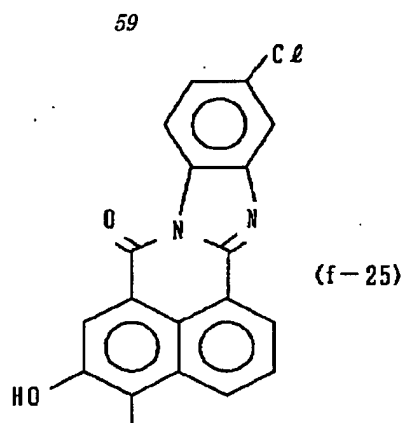
(30)

特開平5-61224



[0041]

【化12】

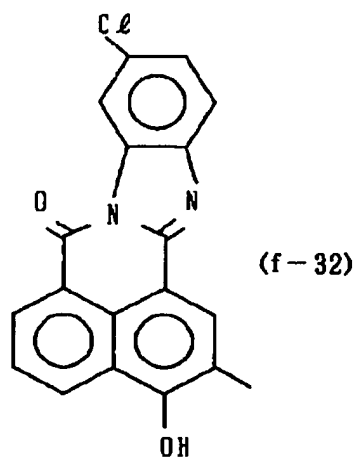
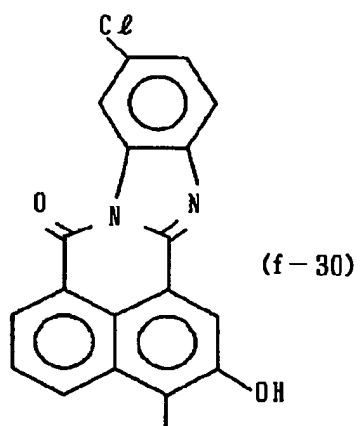
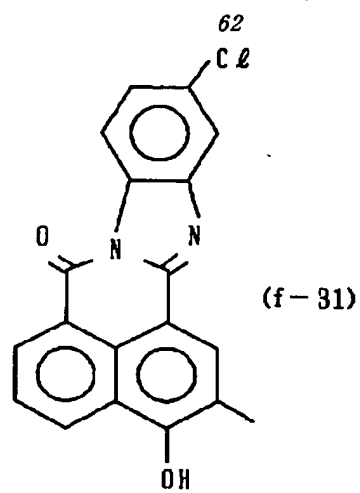
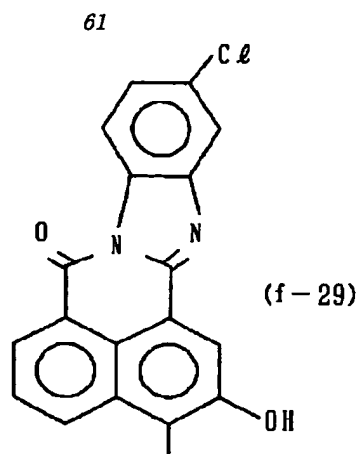


【0042】

【化13】

(32)

特開平5-61224

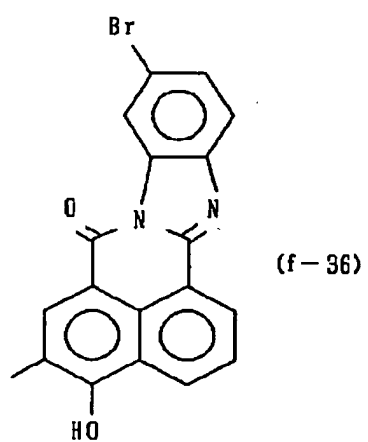
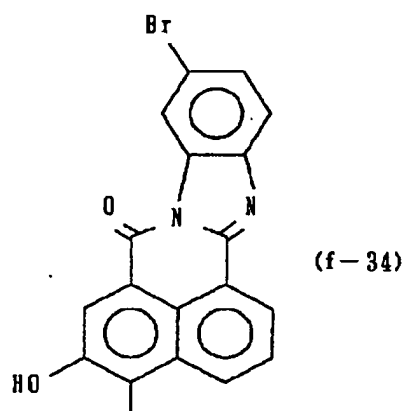
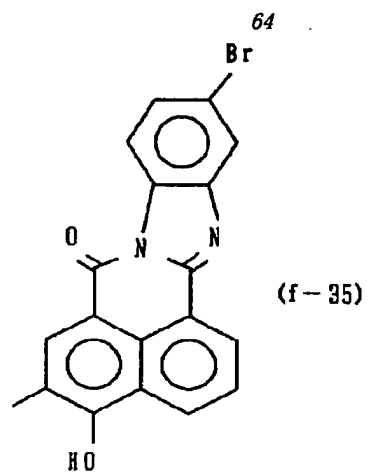
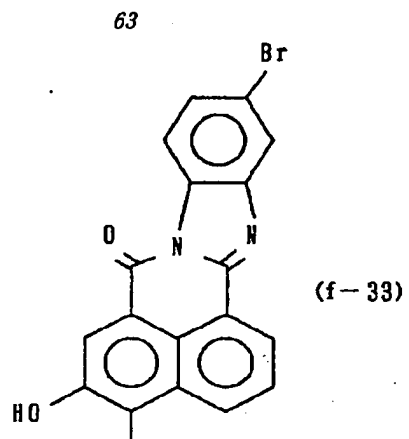


【0043】

【化14】

(33)

特開平 5 - 6 1 2 2 4

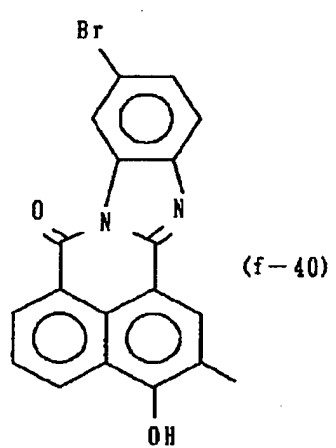
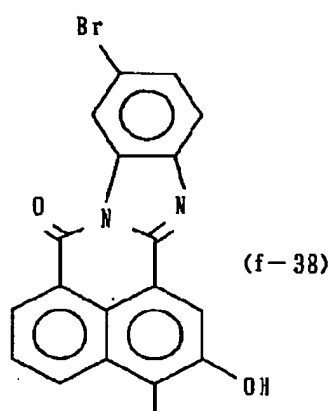
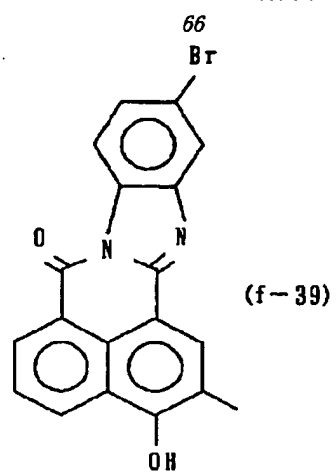
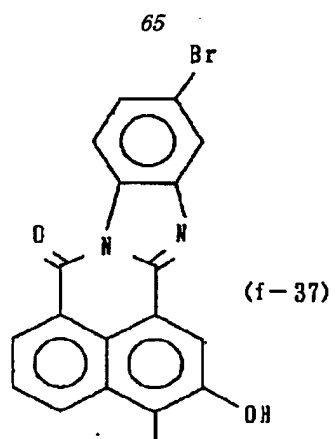


[0044]

[化15]

(34)

特開平5-61224

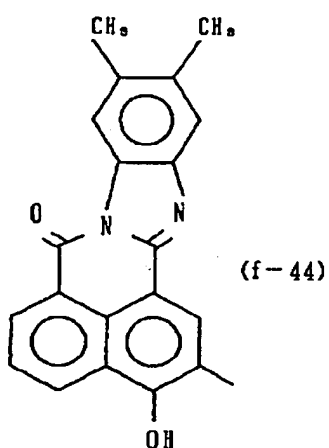
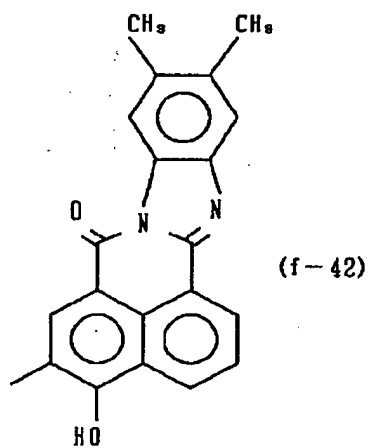
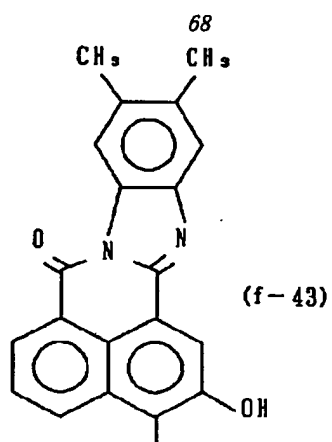
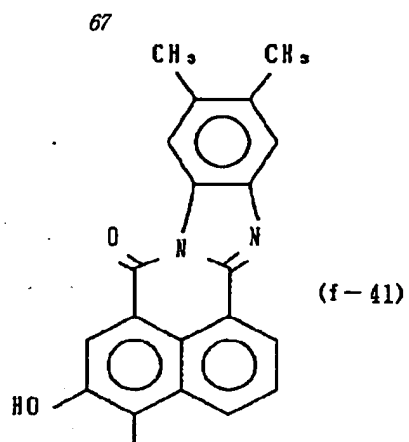


【0045】

30 【化16】

(35)

特開平5-61224

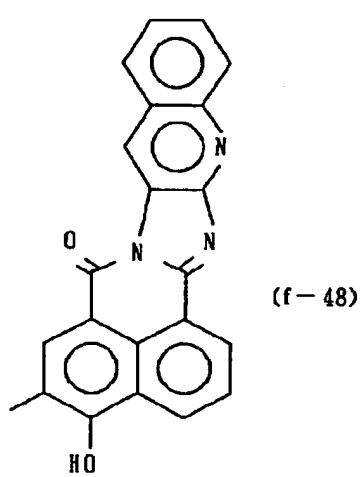
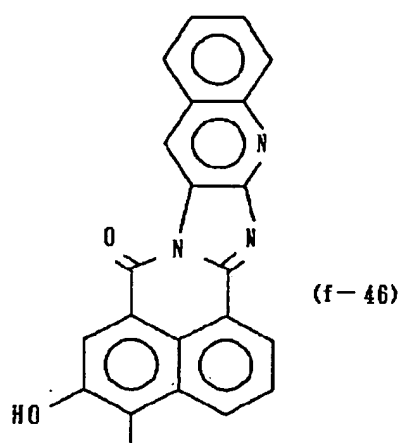
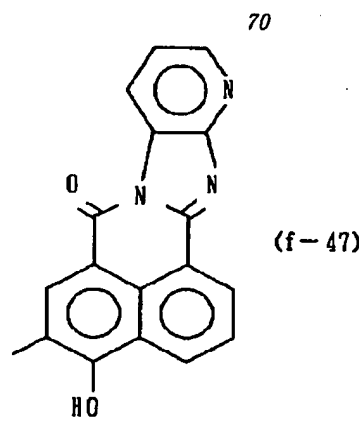
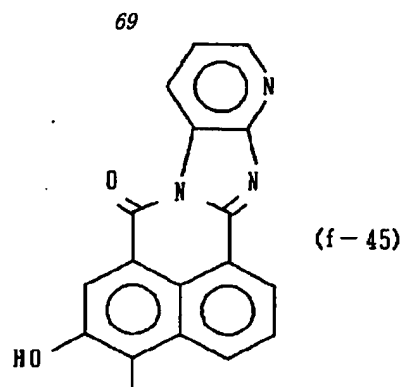


【0046】

30 【化17】

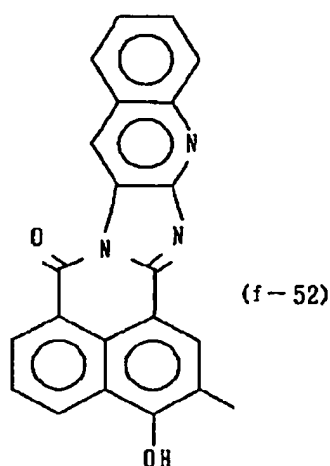
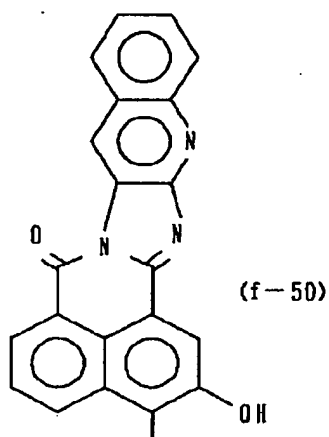
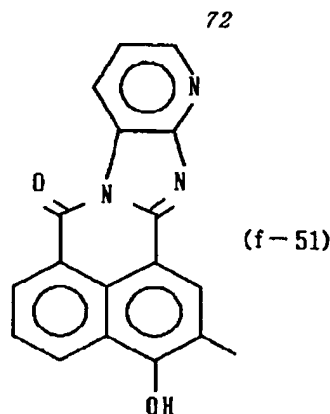
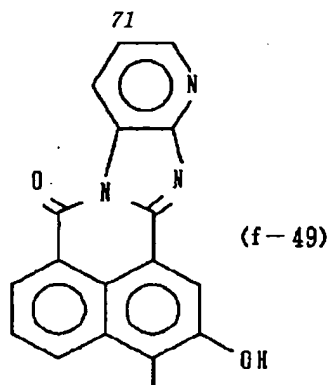
(36)

特開平 5-61224



【0047】

【化18】



【0048】ビスアゾ化合物(1)は、公知のビスアゾ化合物の合成法に準じて合成することができ(特公昭60-45664号公報)、特に限定されるものではない。例えば、対応するジニトロ化合物を製造し、これを還元してニトロ基をアミノ基に変換し、次にテトラゾニウム化し、最後に、所定のカップラーでカップリングせしめれば、目的のビスアゾ化合物(1)が得られる。

【0049】ビスアゾ化合物(1)は、合成後、必要に応じて精製、粒径コントロールをすることができる。精製方法としては、再結晶法、溶剤洗浄法、ソックスレー抽出法等が用いられる。また、粒径コントロールは、合成段階での結晶析出時、又は合成後乾式ミリング等により任意の粒径とすることにより行なう。

【0050】本発明の電子写真感光体は、導電支持体上に、上記の電荷発生物質と電荷輸送物質を含む層を形成せしめたものであるが、この2つの物質は、混合して一つの感光層としてもよいし、電荷発生層と電荷輸送層に分けて積層してもよい。一般的には、導電性支持体上に、電荷発生層を設け、その上に電荷輸送層を設けたものが用いられる。

【0051】本発明に用いられる導電性支持体の基材としては、アルミニウム、ニッケル等の金属、金属蒸着高

分子フィルム、金属ラミネート高分子フィルム等が挙げられ、ドラム状、シート状、又はベルト状等いずれの形態でも用いることができる。

【0052】本発明の電子写真感光体の製造法の一例を挙げれば、まずこの導電性支持体上に電荷発生層を設ける。電荷発生層は、一般式(1)で示されるビスアゾ化合物、結合剤、及び必要に応じて用いる添加剤より成り、主に塗工法により作製される。本発明では、電荷発生物質として一般式(1)で示されるビスアゾ化合物が用いられるが、他の公知の電荷発生物質も同時に混合して用いることができる。公知の電荷発生物質としては、例えばペリレン顔料、多環キノン顔料、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン、ビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、チアピリリウム塩、スクエアリウム塩、アズレニウム顔料等を挙げることができる。一般式(1)で示されるビスアゾ化合物の使用量は、電荷発生層全体の10重量%乃至90重量%であり、好ましくは20重量%乃至80重量%である。これよりも少ないと、感光体の感度は急激に低下し、またこれよりも多いと電荷発生層の膜質が悪くなる。結合剤としては特に限定されることはなく、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド等の縮合系重合体；ポリアク

リレート、ポリメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロアミド、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等の付加重合体；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂、フェノキシ樹脂等が好適に用いられ、これらは1種、又は2種以上のものを混合して用いることができる。必要に応じて用いられる添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘着剤、増感剤等を挙げることができる。電荷発生層用塗料は、溶剤に上記化合物を分散、溶解せしめ調製すればよく、塗工法により塗工される。塗工法としては特に限定されることはなく例えば、ディップコーター、バーコーター、カレンダーコーター、グラビアコーター、スピンコーター等をいずれも使用することができる。電荷発生層の膜厚は0.1 μm 乃至5.0 μm であり、好ましくは0.1 μm 乃至2.0 μm である。

【0053】この電荷発生層の上部に電荷輸送層を薄膜状に設ける。電荷輸送層は、電荷輸送物質、結合剤、及び必要に応じて用いられる添加剤によりなる。用いられる電荷輸送物質としては、電荷輸送物質として公知のものなら特に限定されることはなく、例えばヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ブタジエン化合物、トリアリールアミン化合物、ビストリアリールアミン化合物、カルバゾール化合物、ポリビニルカルバゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルメタン化合物等を挙げることができる。これらは1種もしくは2種以上のものを混合して用いることができる。電荷輸送物質の使用量は電荷輸送層全体の10重量%乃至90重量%であり、好ましくは20重量%乃至80重量%である。これよりも少ないと、感光体の感度は急激に低下し、またこれよりも多いと電荷輸送層の膜質が悪くなる。結合剤としては特に限定されることはなく、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド等の縮合系重合体；ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロアミド、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等の付加重合体；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂、フェノキシ樹脂等が好適に用いられ、これらは1種、又は2種以上のものを混合して用いることができる。

【0054】必要に応じて用いられる添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘着剤、潤滑剤、可塑剤等を挙げることができる。電荷輸送層用塗料の調製法は、溶剤に上記化合物を溶解せしめ調製す

ばよく、塗工法により塗工される。塗工法としては特に限定されることはなく例えば、ディップコーター、バーコーター、カレンダーコーター、グラビアコーター、スピンコーター等をいずれも使用することができる。電荷輸送層の膜厚は10 μm 乃至50 μm であり、好ましくは10 μm 乃至30 μm である。以上の如くにして本発明における一般式(1)で示されるビスアゾ化合物を感光層に含む電子写真感光体を作製することができるが、本発明においては一般式(1)で示されるビスアゾ化合物及び電荷輸送物質を同一層に含む単層型とすることもできる。この場合には導電性支持体の上に一般式(1)で示されるビスアゾ化合物、電荷輸送物質、結合剤、及び必要に応じて用いられる添加剤とからなる感光層を設ければよい。電荷輸送物質、結合剤、必要に応じて用いられる添加剤は上記と同様のものを用いることができる。

【0055】また、本発明においては、導電性支持体と感光層の間に接着層、バリアー層、等の目的で中間層を設けてもよい。こうして得られた電子写真感光体の使用に際しては、まず感光体表面をコロナ帯電器等により負に帯電せしめる。帯電後、可視光を露光することにより電荷発生層内で電荷が発生し、正電荷が電荷輸送層内に注入され、これが電荷輸送層中を通して表面にまで輸送され、表面の負電荷が中和される。一方露光されなかった部分には負電荷が残ることとなる。正規現象の場合、正帯電トナーが用いられ、負電荷が残った部分にトナーが付着し現像されることになる。反転現象の場合は、負帯電トナーが用いられ、電荷が中和された部分にトナーが付着し、現像されることになる。本発明における電子写真感光体は、いずれの現像方法においても使用可能であり、高画質を与えることができる。また、本発明においては、導電性支持体上にまず電荷輸送層を設け、その上に電荷発生層を設けて電子写真感光体を作製することもできる。この場合には、まず感光体表面を正に帯電せしめ、露光後、発生した負電荷が感光体表面電荷を中和し、正電荷は電荷輸送層を通して導電性支持体に輸送されることになる。

【0056】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、優れた感度、耐久性を有し、特に光源が近赤外から可視光であるプリンター、複写機に用いると優れた効果を示す。

【0057】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

合成例1

カップラー残基としてC-2を持つ(イ)のビスアゾ化合物の合成：

(1) N, N'-ビス(p-アミノフェニル)-1,4-ベンゾキノンイミンの合成

75

攪拌装置を備え付けた300ml 2口フラスコにN, N'-ビス(p-ニトロフェニル)-1, 4-ベンゾキノイミン34.8g (0.1mol)をいれ、酢酸200mlに溶解せしめた。その後0℃に冷却下、塩化第一すず37.9g (0.2mol)をゆっくり少しずつ加えた。全ての塩化第一すずを加えた後、さらに1時間室温で攪拌し、水500mlに注ぎ沈澱した黄色固体をろ取した。該黄色固体をジオキサンにより再結晶し、N, N'-ビス(p-アミノフェニル)-1, 4-ベンゾキノイミンを24.5g (収率85%)を得た。

【0058】(2) テトラゾニウム塩の合成

攪拌装置、滴下漏斗を備え付けた500ml 4口フラスコにN, N'-ビス(p-アミノフェニル)-1, 4-ベンゾキノイミン24.5g (85mmol)を入れ、20%塩酸300mlを加えてよく攪拌した。その後、2℃にまで冷却し、亜硝酸ナトリウム25gの水溶液100mlを2~5℃で、ゆっくり滴下した。その後2℃でさらに1時間攪拌した後、反応混合液を2lの水に注ぎ、得られた赤色溶液に4%硼弗化水素酸500mlを加えた。沈澱した結晶をろ取し、水洗し乾燥させテトラゾニウム塩を21.2g (73%)を得た。

【0059】(3) ビスアゾ化合物(イ)(カップラー残基C-2)の合成

攪拌装置、滴下漏斗を備え付けた500ml 4口フラスコに上記で合成したテトラゾニウム塩21.2g (62.1mmol)と所定のカップラー38.3g (124mmol)を入れ、5℃に冷却下、ジメチルホルムアミド300mlに溶解せしめた。これに酢酸ナトリウム2gの水溶液20mlを5℃で、ゆっくり滴下した。滴下終了後、5時間室温で攪拌し生成した赤色沈澱をろ取した。該赤色結晶をジメチルホルムアミド500mlで2回、水500

76

mlで3回洗浄し、乾燥させ目的化合物であるビスアゾ化合物47.3g (78%)を得た。

【0060】実施例1

合成例1で合成したカップラー残基としてC-2を持つ一般式(イ)で示されるビスアゾ化合物5g、ブチラル樹脂(エスレックBM-2、積水化学(株)製)5gをシクロヘキサノン90mlに溶解、分散しボールミル中で24時間混練した。得られた分散液をアルミ板上にバーコーターにて乾燥後の膜厚が0.15μmになるように塗布し、乾燥させ、電荷発生層を形成した。次に式(CT-1)で示されるヒドラゾン化合物5g、ポリカーボネート樹脂(レキサン131-111、エンジニアリングプラスチック(株)製)5gをジオキサン90mlに溶解し、これを先に形成した電荷発生層上にブレードコーターにて乾燥後の膜厚が25μmになるように塗布して乾燥させ電荷輸送層を形成した。このようにして作製した電子写真感光体を(株)川口電気製作所製、静電複写紙試験装置EPA-8100を用いて、-5.5kVのコロナ電圧で帯電させたところ、初期電位 V_0 は-870Vであった。暗所にて2秒放置後の表面電位 V_1 は-850Vとなった。ついで照度5Luxのハロゲンランプを照射し、半減露光量 $E_{1/2}$ を求めたところ、1.0Lux・secであり、残留電位 V_2 は-1.2Vであった。次に5000回上記操作を繰り返した後、 V_0 、 V_2 、 $E_{1/2}$ 、 V_3 を測定したところ、それぞれ-860V、-840V、1.0Lux・sec、-6.7Vであり、高感度、高耐久性を示した。なお、実施例において用いた電荷輸送物質を次に示す。

【0061】

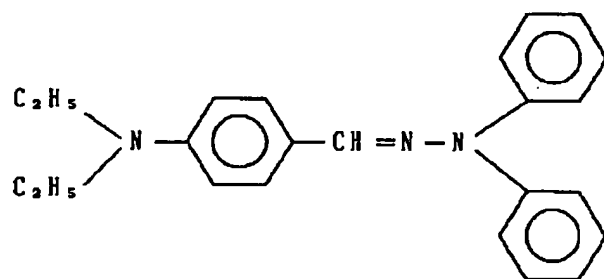
【化19】

(40)

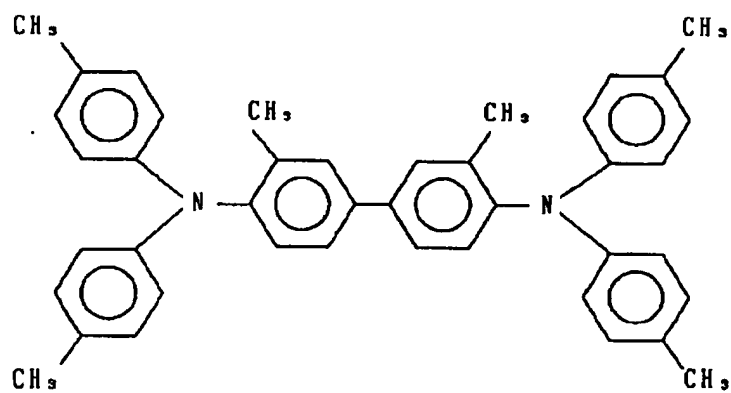
特開平5-61224

77

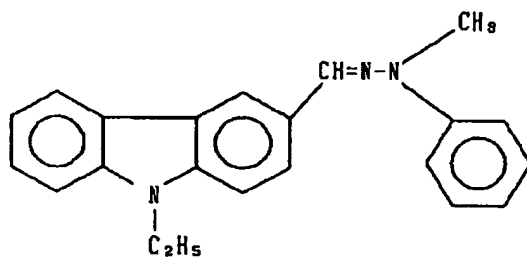
78



(CT-1)



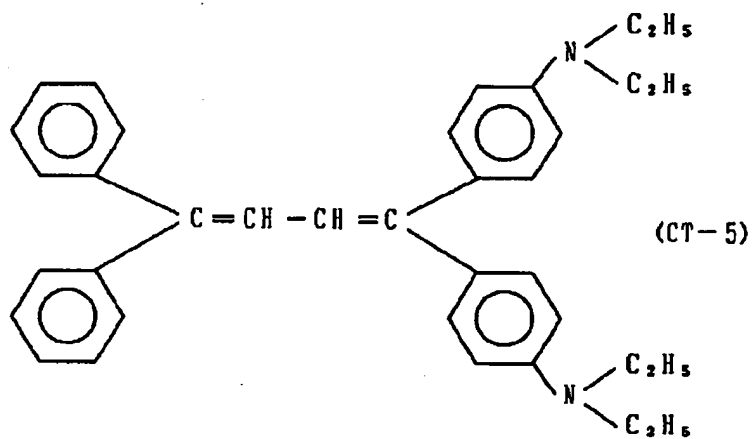
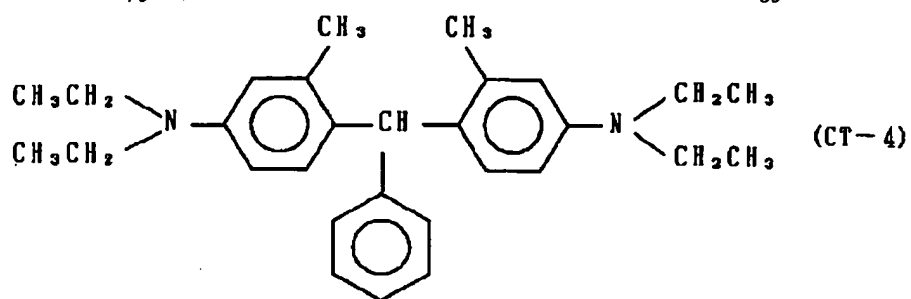
(CT-2)



(CT-3)

【0062】

【化20】



【0063】実施例2-15

実施例1において、カップラー残基としてC-2を持つ一般式(I)で示されるビスアゾ化合物のかわりに、表19-20に示したカップラー残基を持つ一般式(I)で示されるビスアゾ化合物を用いる以外は同様にして感

光体を作製し、性能評価を行った。その結果を表19～20に示した。

【0064】

【表19】

| 実施例 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|-------------|-----------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|
| | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux · sec) | V_R (V) |
| 2 | a-1 | 初回 | -860 | -850 | 1.1 | -3.7 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.2 | -13.0 |
| 3 | a-5 | 初回 | -860 | -840 | 1.1 | -2.5 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.2 | -16.3 |
| 4 | b-1 | 初回 | -850 | -840 | 1.0 | -1.4 |
| | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.0 | -5.6 |
| 5 | b-34 | 初回 | -860 | -850 | 1.0 | -1.8 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -6.2 |
| 6 | b-47 | 初回 | -870 | -850 | 1.0 | -0.8 |
| | | 5000回後 | -860 | -850 | 1.1 | -5.5 |
| 7 | c-11 | 初回 | -840 | -830 | 0.9 | -0.7 |
| | | 5000回後 | -830 | -820 | 1.0 | -3.3 |
| 8 | c-18 | 初回 | -840 | -830 | 0.9 | -0.9 |
| | | 5000回後 | -830 | -820 | 0.9 | -4.1 |

【0065】

【表20】

| 実施例 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|-------------|-----------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|
| | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux · sec) | V_R (V) |
| 9 | c-31 | 初回 | -860 | -840 | 1.0 | -2.1 |
| | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.0 | -4.6 |
| 10 | c-34 | 初回 | -850 | -840 | 1.0 | -1.1 |
| | | 5000回後 | -840 | -830 | 1.0 | -5.3 |
| 11 | d-2 | 初回 | -860 | -850 | 0.9 | -0.3 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 0.9 | -4.4 |
| 12 | d-11 | 初回 | -850 | -840 | 1.0 | -1.9 |
| | | 5000回後 | -840 | -820 | 1.1 | -7.2 |
| 13 | d-46 | 初回 | -860 | -850 | 1.0 | -2.2 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -5.8 |
| 14 | e-1 | 初回 | -850 | -840 | 1.1 | -3.7 |
| | | 5000回後 | -840 | -830 | 1.1 | -7.6 |
| 15 | f-1 | 初回 | -830 | -820 | 0.9 | -0.2 |
| | | 5000回後 | -830 | -820 | 0.9 | -4.8 |

【0066】実施例16-19

の結果を表21に示した。

実施例1において、CT-1で示されるヒドラゾン化合物 30 【0067】

物のかわりに、表21に示した電荷輸送物質を用いる以 【表21】

外は同様にして感光体を作製し、性能評価を行った。そ

| 実施例 | 電荷輸送物質 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|--------|-----------|--------------|--------------|--|--------------|
| | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) | V_R (V) |
| 16 | CT-2 | 初回 | -860 | -850 | 1.0 | -0.9 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -3.8 |
| 17 | CT-3 | 初回 | -880 | -870 | 1.1 | -4.2 |
| | | 5000回後 | -870 | -860 | 1.2 | -13.8 |
| 18 | CT-4 | 初回 | -870 | -860 | 1.1 | -3.2 |
| | | 5000回後 | -860 | -850 | 1.1 | -10.0 |
| 19 | CT-5 | 初回 | -840 | -820 | 0.9 | -0.1 |
| | | 5000回後 | -830 | -820 | 0.9 | -1.7 |

【0068】合成例2

カップラー残基としてC-2を持つ(ロ)のビスアゾ化合物の合成:

(1) 2, 6-ビス(p-アミノフェニル)-4H-チオピラン-4-チオンの合成

攪拌装置を備え付けた300ml 2口フラスコに2, 6-ビス(p-ニトロフェニル)-4H-チオピラン-4-チオン37.0g (0.1mol)をいれ、酢酸200mlに溶解せしめた。その後0℃に冷却下、塩化第一すず37.9g (0.2mol)をゆっくり少しずつ加えた。全10の塩化第一すずを加えた後、さらに1時間室温で攪拌し、水500mlに注ぎ沈殿した黄色固体をろ取した。該黄色固体をジオキサンにより再結晶し、2, 6-ビス(p-アミノフェニル)-4H-チオピラン-4-チオンを25.1g (81%)得た。

(2) テトラゾニウム塩の合成

攪拌装置、滴下漏斗を備え付けた500ml 4ツ口フラスコに2, 6-ビス(p-アミノフェニル)-4H-チオピラン-4-チオン25.1g (81mmol)を入れ、20%塩酸300mlを加えてよく攪拌した。その後、2℃にまで冷却し、亜硝酸ナトリウム25gの水溶液100mlを2~5℃でゆっくり滴下した。その後2℃でさらに1時間攪拌した後、反応混合液を2lの水に注ぎ、得られた赤色溶液に4%硼弗化水素酸300mlを加えた。沈殿した結晶をろ取し、水洗し乾燥させテトラゾニウム塩を24.2g (82%)を得た。

【0069】(3) ビスアゾ化合物(ロ)(カップラー残基C-2)の合成

攪拌装置、滴下漏斗を備え付けた500ml 4ツ口フラスコに上記で合成したテトラゾニウム塩24.2g (66.4mmol)と所定のカップラー41.0g (133mmol)を入れ、5℃に冷却下、ジメチルホルムアミド300mlに溶解せしめた。これに酢酸ナトリウム2gの水溶液20mlを5℃で、ゆっくり滴下した。滴下終了後、5時間室温で攪拌し生成した赤色沈殿をろ取した。該赤色結晶をジメチルホルムアミド500mlで2回、水500

mlで3回洗浄し、乾燥させ目的化合物であるビスアゾ化合物45.1g (68%)得た。

【0070】実施例20

合成例2で合成したカップラー残基としてC-2を持つ一般式(ロ)で示されるビスアゾ化合物5g、ブチラル樹脂(エスレックBM-2、積水化学(株)製)5gをシクロヘキサノン90mlに溶解、分散しボールミル中で24時間混練した。得られた分散液をアルミ板上にバーコーターにて乾燥後の膜厚が0.15μmになるように塗布し、乾燥させ、電荷発生層を形成した。次に式(CT-1)で示されるヒドラゾン化合物5g、ポリカーボネート樹脂(レキサン131-111、エンジニアリングプラスチック(株)製)5gをジオキサン90mlに溶解し、これを先に形成した電荷発生層上にブレードコーターにて乾燥後の膜厚が25μmになるように塗布して乾燥させ電荷輸送層を形成した。このようにして作製した電子写真感光体を(株)川口電気製作所製、静電複写紙試験装置EPA-8100を用いて、-5.5kVのコロナ電圧で帯電させたところ、初期電位 V_0 は-840Vであった。暗所にて2秒放置後の表面電位 V_1 は-830Vとなった。ついで照度5Luxのハロゲンランプを照射し、半減露光量 $E_{1/2}$ を求めたところ、1.0Lux・secであり、残留電位 V_2 は-2.1Vであった。次に5000回上記操作を繰り返した後、 V_0 、 V_2 、 $E_{1/2}$ 、 V_2 を測定したところ、それぞれ-830V、-820V、1.0Lux・sec、-5.8Vであり、高感度、高耐久性を示した。

【0071】実施例21-34

実施例20において、カップラー残基としてC-2を持つ一般式(ロ)で示されるビスアゾ化合物のかわりに、表22~23に示したカップラー残基を持つ一般式(ロ)で示されるビスアゾ化合物を用いる以外は同様にして感光体を作製し、性能評価を行った。その結果を表22~23に示した。

【0072】

【表22】

| 実施例 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|-------------|-----------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_R (V) |
| 21 | a-1 | 初回 | -860 | -850 | 1.2 | -5.8 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.2 | -13.2 |
| 22 | a-4 | 初回 | -860 | -850 | 1.1 | -6.2 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.2 | -15.0 |
| 23 | b-5 | 初回 | -850 | -840 | 1.1 | -3.3 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.1 | -9.7 |
| 24 | b-39 | 初回 | -860 | -850 | 1.1 | -4.2 |
| | | 5000回後 | -860 | -840 | 1.2 | -11.6 |
| 25 | b-58 | 初回 | -870 | -850 | 1.1 | -3.8 |
| | | 5000回後 | -860 | -840 | 1.1 | -8.0 |
| 26 | c-4 | 初回 | -850 | -840 | 0.9 | -1.2 |
| | | 5000回後 | -840 | -830 | 0.9 | -3.6 |
| 27 | c-11 | 初回 | -860 | -840 | 1.0 | -0.8 |
| | | 5000回後 | -860 | -850 | 1.0 | -3.2 |

【0073】

【表23】

| 実施例 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|-------------|-----------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_R (V) |
| 28 | c-27 | 初回 | -840 | -830 | 0.9 | -0.3 |
| | | 5000回後 | -830 | -820 | 1.0 | -5.2 |
| 29 | c-33 | 初回 | -840 | -820 | 0.7 | -1.0 |
| | | 5000回後 | -840 | -820 | 0.9 | -6.6 |
| 30 | d-1 | 初回 | -850 | -840 | 0.9 | -0.2 |
| | | 5000回後 | -840 | -830 | 1.0 | -3.7 |
| 31 | d-11 | 初回 | -860 | -840 | 0.9 | -0.7 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 0.9 | -4.4 |
| 32 | d-23 | 初回 | -850 | -840 | 0.9 | -1.2 |
| | | 5000回後 | -840 | -820 | 1.0 | -5.8 |
| 33 | e-1 | 初回 | -860 | -850 | 1.0 | -3.8 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.1 | -9.9 |
| 34 | f-1 | 初回 | -830 | -820 | 0.9 | -0.3 |
| | | 5000回後 | -830 | -820 | 0.9 | -1.2 |

【0074】実施例35-38

*その結果を表24に示した。

実施例20において、CT-1で示されるヒドラゾン化

【0075】

化合物のかわりに、表24に示した電荷輸送物質を用いる

30 【表24】

以外は同様にして感光体を作製し、性能評価を行った。*

| 実施例 | 電荷輸送物質 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|--------|-----------|--------------|--------------|-------------------------------|--------------|
| | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$) | V_R (V) |
| 35 | CT-2 | 初回 | -870 | -850 | 1.0 | -1.7 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -4.2 |
| 36 | CT-3 | 初回 | -890 | -880 | 1.2 | -6.2 |
| | | 5000回後 | -880 | -870 | 1.2 | -18.6 |
| 37 | CT-4 | 初回 | -840 | -830 | 1.0 | -4.5 |
| | | 5000回後 | -830 | -820 | 1.0 | -9.2 |
| 38 | CT-5 | 初回 | -840 | -830 | 0.9 | -0.3 |
| | | 5000回後 | -830 | -820 | 0.9 | -2.1 |

【0076】合成例3

ゾ化合物の合成：

カップラー残基としてC-2を持つ（ハ-4）のビスア 50

(1) N-メチル-1, 3-ビス (p-フェニル) -2

91

H-イソインドニル-4, 7-ジオンの合成

攪拌装置を備え付けた300ml 2口フラスコにN-メチル-1, 3-ビス(p-ニトロフェニル)-2H-イソインドニル-4, 7-ジオン37.1g (0.1mol) を入れ、酢酸200mlに溶解せしめた。その後0℃に冷却下、塩化第一すず37.9g (0.2mol) をゆっくり少しずつ加えた。全ての塩化第一すずを加えた後、さらに1時間室温で攪拌し、水500mlに注ぎ沈殿した黄色固体をろ取した。該黄色固体をジオキサンにより再結晶し、N-メチル-1, 3-ビス(p-ニトロフェニル)-2H-イソインドニル-4, 7-ジオンを27.4g (88%) 得た。

【0077】(2) テトラゾニウム塩の合成

攪拌装置、滴下漏斗を備え付けた500ml 4口フラスコにN-メチル-1, 3-ビス(p-ニトロフェニル)-2H-イソインドニル-4, 7-ジオン27.4g (88mmol) を入れ、20%塩酸300mlを加えてよく攪拌した。その後、2℃にまで冷却し、亜硝酸ナトリウム25gの水溶液100mlを2~5℃でゆっくり滴下した。その後2℃でさらに1時間攪拌した後、反応混合液を2lの水に注ぎ、得られた赤色溶液に42%ホウフッ化水素酸300mlを加えた。沈殿した結晶をろ取し、水洗し乾燥させテトラゾニウム塩を23.1g (72%) を得た。

【0078】(3) ビスアゾ化合物(ハ-4)(カップラー残基C-2)の合成

攪拌装置、滴下漏斗を備え付けた500ml 4口フラスコに上記で合成したテトラゾニウム塩23.1g (63.4mmol) と所定のカップラー39.1g (127mmol) を入れ、5℃に冷却下、ジメチルホルムアミド300mlに溶解せしめた。これに酢酸ナトリウム2gの水溶液20mlを5℃で、ゆっくり滴下した。滴下終了後、5時間室温で攪拌し生成した赤色沈殿をろ取した。該赤色結晶をジメチルホルムアミド500mlで2回、水500mlで3回洗浄し、乾燥させ目的化合物であるビスアゾ化

92

合物を48.8g (77%) 得た。

【0079】実施例39

合成例3で合成したカップラー残基としてC-2を持つ一般式(ハ-4)で示されるビスアゾ化合物5g、ブチラール樹脂(エスレックBM-2、積水化学(株)製)5gをシクロヘキサノン90mlに溶解、分散しボールミル中で24時間混練した。得られた分散液をアルミ板上にパーコーターにて乾燥後の膜厚が0.15μmになるように塗布し、乾燥させ、電荷発生層を形成した。次に式(CT-1)で示されるヒドラゾン化合物5g、ポリカーボネート樹脂(レキサン131-111、エンジニアリングプラスチック(株)製)5gをジオキサン90mlに溶解し、これを先に形成した電荷発生層上にブレードコーターにて乾燥後の膜厚が25μmになるように塗布して乾燥させ電荷輸送層を形成した。このようにして作製した電子写真感光体を(株)川口電気製作所製、静電複写紙試験装置EPA-8100を用いて、-5.5kVのコロナ電圧で帯電させたところ、初期電位 V_0 は-860Vであった。暗所にて2秒放置後の表面電位 V_1 は-850Vとなった。ついで照度5Luxのハロゲンランプを照射し、半減露光量 $E_{1/2}$ を求めたところ、1.0Lux・secであり、残留電位 V_2 は-1.7Vであった。次に5000回上記操作を繰り返した後、 V_0 、 V_2 、 $E_{1/2}$ 、 V_3 を測定したところ、それぞれ-850V、840V、1.1Lux・sec、-7.2Vであり、高感度、高耐久性を示した。

【0080】実施例40-60

実施例39において、カップラー残基としてC-2を持つ一般式(ハ-4)で示されるビスアゾ化合物のかわりに、表25~27に示したカップラー残基を持つ一般式(ハ-4)で示されるビスアゾ化合物を用いる以外は同様にして感光体を作製し、性能評価を行った。その結果を表25~27に示した。

【0081】

【表25】

| 実施例 | 一般式(1) で示されるアゾ 化合物 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|--------------------------|-------------|-----------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_R (V) |
| 40 | ハ-1 | c-2 | 初回 | -860 | -840 | 1.0 | -2.7 |
| | | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.1 | -7.2 |
| 41 | ハ-2 | c-2 | 初回 | -850 | -830 | 1.0 | -2.1 |
| | | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.0 | -6.6 |
| 42 | ハ-4 | a-1 | 初回 | -860 | -850 | 1.2 | -5.0 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.2 | -11.3 |
| 43 | ハ-4 | b-1 | 初回 | -860 | -850 | 1.1 | -3.3 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.1 | -7.2 |
| 44 | ハ-4 | b-39 | 初回 | -860 | -840 | 1.1 | -4.2 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.1 | -8.8 |
| 45 | ハ-4 | c-8 | 初回 | -840 | -830 | 0.9 | -1.8 |
| | | | 5000回後 | -830 | -820 | 0.9 | -3.6 |
| 46 | ハ-4 | c-11 | 初回 | -850 | -840 | 0.9 | -0.7 |
| | | | 5000回後 | -840 | -830 | 0.9 | -4.2 |

【0082】

【表26】

| 実施例 | 一般式(1) で示され るアゾ 化合物 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|------------------------------|-------------|-----------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_8 (V) |
| 47 | ハ-4 | c-17 | 初回 | -850 | -840 | 1.0 | -0.2 |
| | | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.0 | -4.6 |
| 48 | ハ-4 | c-43 | 初回 | -860 | -840 | 0.9 | -0.8 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 0.9 | -3.8 |
| 49 | ハ-4 | d-2 | 初回 | -850 | -830 | 0.9 | -0.2 |
| | | | 5000回後 | -840 | -820 | 0.9 | -3.7 |
| 50 | ハ-4 | d-23 | 初回 | -860 | -850 | 0.9 | -0.6 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -4.7 |
| 51 | ハ-4 | d-44 | 初回 | -860 | -840 | 0.9 | -1.1 |
| | | | 5000回後 | -860 | -840 | 1.0 | -5.9 |
| 52 | ハ-4 | e-2 | 初回 | -870 | -860 | 1.1 | -5.2 |
| | | | 5000回後 | -860 | -850 | 1.2 | -9.0 |
| 53 | ハ-4 | f-1 | 初回 | -860 | -850 | 0.8 | -0.2 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 0.9 | -5.3 |

【0083】

【表27】

| 実施例 | 一般式(1) で示されるアゾ 化合物 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|--------------------------|-------------|-----------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_g (V) |
| 54 | ハ-4 | f-21 | 初回 | -830 | -820 | 0.9 | -0.7 |
| | | | 5000回後 | -820 | -810 | 0.9 | -3.0 |
| 55 | ハ-7 | c-2 | 初回 | -860 | -840 | 0.9 | -1.1 |
| | | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.0 | -7.2 |
| 56 | ハ-9 | c-2 | 初回 | -860 | -850 | 0.9 | -0.3 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 0.9 | -6.2 |
| 57 | ハ-9 | d-23 | 初回 | -850 | -840 | 0.9 | -2.1 |
| | | | 5000回後 | -840 | -820 | 1.0 | -8.1 |
| 58 | ハ-10 | c-2 | 初回 | -840 | -830 | 1.0 | -3.2 |
| | | | 5000回後 | -830 | -820 | 1.0 | -9.8 |
| 59 | ハ-12 | c-2 | 初回 | -850 | -830 | 0.9 | -2.6 |
| | | | 5000回後 | -840 | -820 | 1.0 | -9.2 |
| 60 | ハ-13 | c-2 | 初回 | -860 | -850 | 0.9 | -4.4 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 0.9 | -8.0 |

【0084】実施例61-64

実施例39において、CT-1で示されるヒドラゾン化合物のかわりに、表28に示した電荷輸送物質を用いる以外は同様にして感光体を作製し、性能評価を行った。

その結果を表28に示した。

30 【0085】

【表28】

| 実施例 | 電荷輸送物質 | | 感 光 体 特 性 | | | |
|-----|--------|--------|--------------|--------------|--|--------------|
| | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) | V_R (V) |
| 61 | CT-2 | 初回 | -860 | -850 | 1.0 | -2.8 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -9.0 |
| 62 | CT-3 | 初回 | -880 | -870 | 1.1 | -6.2 |
| | | 5000回後 | -870 | -850 | 1.2 | -16.3 |
| 63 | CT-4 | 初回 | -850 | -840 | 1.1 | -4.6 |
| | | 5000回後 | -840 | -830 | 1.1 | -10.0 |
| 64 | CT-5 | 初回 | -820 | -810 | 0.8 | -0.2 |
| | | 5000回後 | -810 | -800 | 0.9 | -4.3 |

【0086】合成例4

カップラー残基としてC-2を持つ式(ニ-1)のビスアゾ化合物の合成:

(1) 2, 5-ビス(6'-ベンゾオキサゾール-2'-イル)チオフェンの合成

攪拌装置を備え付けた300ml 2口フラスコに2, 5-ビス(6'-ニトロベンゾオキサゾール-2'-イル)チオフェン40.8g(0.1mol)をいれ、酢酸200mlに溶解せしめた。その後0℃に冷却下、塩化第一すず37.9g(0.2mol)をゆっくり少しずつ加えた。全ての塩化第一すずを加えた後、さらに1時間室温で攪拌し、水500mlに注ぎ沈澱した黄色固体をろ取した。該黄色固体をジオキサンにより再結晶し、2, 5-ビス(6'-アミノベンゾオキサゾール-2'-イル)チオフェンを31.0g(89%)を得た。

【0087】(2) テトラゾニウム塩の合成

攪拌装置、滴下漏斗を備え付けた500ml 4ツ口フラスコに2, 5-ビス(6'-アミノベンゾオキサゾール-2'-イル)チオフェン31.0g(89mmol)を入れ、20%塩酸300mlを加えてよく攪拌した。その後、2℃にまで冷却し、亜硝酸ナトリウム25gの水溶液100mlを2~5℃で、ゆっくり滴下した。その後2℃でさらに1時間攪拌した後、反応混合液を2lの水に注ぎ、得られた赤色溶液に42%ホウフ化水素酸300mlを加えた。沈澱した結晶をろ取し、水洗し乾燥させテトラゾニウム塩を28.2g(79%)を得た。

【0088】(3) ビスアゾ化合物(ニ-1)(カップラー残基C-2)の合成

攪拌装置、滴下漏斗を備え付けた500ml 4ツ口フラスコに上記で合成したテトラゾニウム塩28.2g(70.3mmol)と所定のカップラー43.4g(141mmol)

20 ml)を入れ、5℃に冷却下、ジメチルホルムアミド300mlに溶解せしめた。これに酢酸ナトリウム2gの水溶液20mlを5℃でゆっくり滴下した。滴下終了後、5時間室温で攪拌し生成した赤色沈澱をろ取した。該赤色結晶をジメチルホルムアミド500mlで2回、水500mlで3回洗浄し、乾燥させ目的化合物であるビスアゾ化合物51.7g(71%)を得た。

【0089】実施例65

合成例4で合成したカップラー残基としてC-2を持つ一般式(ニ-1)で示されるビスアゾ化合物5g、フチラル樹脂(エスレックBM-2、積水化学(株)製)5gをシクロヘキサノン90mlに溶解、分散しボールミル中で24時間混練した。得られた分散液をアルミ板上にバーコーターにて乾燥後の膜厚が0.15 μm になるように塗布し、乾燥させ、電荷発生層を形成した。次に式(CT-1)で示されるヒドラゾン化合物5g、ポリカーボネート樹脂(レキサン131-111、エンジニアリングプラスチック(株)製)5gをジオキサン90mlに溶解し、これを先に形成した電荷発生層上にブレードコーターにて乾燥後の膜厚が25 μm になるように塗布して乾燥させ電荷輸送層を形成した。このようにして作製した電子写真感光体を(株)川口電気製作所製、静電複写紙試験装置EPA-8100を用いて、-5.5kVのコロナ電圧で帯電させたところ、初期電位 V_0 は-880Vであった。暗所にて2秒放置後の表面電位 V_2 は-870Vとなった。ついで照度5Luxのハロゲンランプを照射し、半減露光量 $E_{1/2}$ を求めたところ、0.9Lux $\cdot\text{sec}$ であり、残留電位 V_R は-1.2Vであった。次に5000回上記操作を繰り返した後、 V_0 、 V_2 、 $E_{1/2}$ 、 V_R を測定したところ、それぞれ-870V、-860V、1.0Lux $\cdot\text{sec}$

c、-5.7Vであり、高感度、高耐久性を示した。

【0090】実施例66-86

実施例65において、カップラー残基としてC-2を持つ一般式(ニ-1)で示されるビスアゾ化合物のかわりに、表29~31に示したカップラー残基を持つ一般式*

* (ニ-1) で示されるビスアゾ化合物を用いる以外は同様にして感光体を作製し、性能評価を行った。その結果を表29~31に示した。

【0091】

【表29】

| 実施例 | 一般式(I)で示されるアゾ化合物 | カップラー残基 | 感光体特性 | | | | |
|-----|------------------|---------|--------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | | V_o (V) | V_s (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_g (V) |
| 66 | ニ-1 | a-1 | 初回 | -860 | -850 | 1.2 | -5.8 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.2 | -14.2 |
| 67 | ニ-1 | a-4 | 初回 | -850 | -840 | 1.2 | -6.1 |
| | | | 5000回後 | -840 | -830 | 1.2 | -15.2 |
| 68 | ニ-1 | b-2 | 初回 | -860 | -850 | 1.1 | -3.2 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.2 | -10.3 |
| 69 | ニ-1 | b-6 | 初回 | -850 | -840 | 1.1 | -4.9 |
| | | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.1 | -9.0 |
| 70 | ニ-1 | b-42 | 初回 | -860 | -850 | 1.1 | -3.2 |
| | | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.1 | -10.2 |
| 71 | ニ-1 | b-49 | 初回 | -870 | -850 | 1.1 | -4.8 |
| | | | 5000回後 | -860 | -840 | 1.2 | -11.0 |
| 72 | ニ-1 | c-11 | 初回 | -860 | -850 | 1.0 | -2.7 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -6.6 |

【0092】

【表30】

| 実施例 | 一般式(1) で示されるアゾ 化合物 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|--------------------------|-------------|-----------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_s (V) |
| 73 | ニ-1 | c-20 | 初回 | -850 | -840 | 0.9 | -0.9 |
| | | | 5000回後 | -850 | -830 | 1.0 | -5.5 |
| 74 | ニ-1 | c-45 | 初回 | -860 | -850 | 1.0 | -2.8 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -7.4 |
| 75 | ニ-1 | d-11 | 初回 | -850 | -840 | 0.9 | -0.4 |
| | | | 5000回後 | -840 | -830 | 0.9 | -3.7 |
| 76 | ニ-1 | d-23 | 初回 | -860 | -850 | 0.9 | -0.3 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -2.9 |
| 77 | ニ-1 | e-1 | 初回 | -870 | -860 | 1.1 | -5.8 |
| | | | 5000回後 | -860 | -850 | 1.2 | -14.3 |
| 78 | ニ-1 | f-1 | 初回 | -850 | -840 | 0.9 | -0.3 |
| | | | 5000回後 | -840 | -830 | 0.9 | -2.6 |
| 79 | ニ-1 | f-11 | 初回 | -860 | -840 | 0.8 | -0.2 |
| | | | 5000回後 | -860 | -850 | 0.9 | -2.1 |

【0093】

【表31】

| 実施例 | 一般式(1) で示され るアゾ 化合物 | カップラー 残基 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|------------------------------|-------------|-----------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_R (V) |
| 80 | ニ-2 | c-2 | 初回 | -860 | -850 | 0.9 | -1.7 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -6.3 |
| 81 | ニ-4 | c-2 | 初回 | -870 | -860 | 1.0 | -0.9 |
| | | | 5000回後 | -860 | -850 | 1.0 | -7.2 |
| 82 | ニ-6 | c-2 | 初回 | -850 | -840 | 1.0 | -1.0 |
| | | | 5000回後 | -840 | -830 | 1.0 | -4.3 |
| 83 | ニ-9 | c-2 | 初回 | -870 | -860 | 0.9 | -0.6 |
| | | | 5000回後 | -860 | -850 | 0.9 | -3.7 |
| 84 | ニ-10 | c-2 | 初回 | -860 | -850 | 0.9 | -1.1 |
| | | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -4.4 |
| 85 | ニ-11 | c-2 | 初回 | -870 | -860 | 0.9 | -0.9 |
| | | | 5000回後 | -860 | -840 | 1.0 | -6.3 |
| 86 | ニ-12 | c-2 | 初回 | -850 | -840 | 1.0 | -1.2 |
| | | | 5000回後 | -830 | -820 | 1.0 | -6.7 |

【0094】実施例87-90

その結果を表32に示した。

実施例65において、CT-1で示されるヒドラゾン化合物のかわりに、表32に示した電荷輸送物質を用いる以外は同様にして感光体を作製し、性能評価を行った。

【0095】

【表32】

30

| 実施例 | 電荷輸送物質 | 感 光 体 特 性 | | | | |
|-----|--------|-----------|--------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | | V_0 (V) | V_2 (V) | $E_{1/2}$ (Lux·sec) | V_R (V) |
| 87 | CT-2 | 初回 | -870 | -860 | 1.1 | -3.0 |
| | | 5000回後 | -860 | -850 | 1.1 | -9.2 |
| 88 | CT-3 | 初回 | -880 | -870 | 1.2 | -8.8 |
| | | 5000回後 | -870 | -850 | 1.2 | -15.4 |
| 89 | CT-4 | 初回 | -860 | -850 | 1.0 | -4.6 |
| | | 5000回後 | -850 | -840 | 1.0 | -8.2 |
| 90 | CT-5 | 初回 | -830 | -820 | 0.9 | -0.4 |
| | | 5000回後 | -820 | -810 | 0.9 | -3.7 |